

AN 121-219626 CA

TI Manufacture of silicon oxide films

IN Harada, Masayoshi; Hatsutori, Satoru

PA Toa Gosei Chem Ind, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

PI JP 06168937 A2 940614 Heisei

AI JP 92-331030 921117

DT Patent

LA Japanese

IC ICM H01L021-316

CC 76-11 (Electric Phenomena)

Section cross-reference(s): 75

AB The films are manufd. by ***plasma*** CVD by using
alkoxysilanes as raw material gases in the presence of diln.
gases at 100 mmHg - 2 atm.

ST silica ***plasma*** CVD ***alkoxysilane*** decompn

IT Semiconductor devices

(***plasma*** CVD of SiO₂ films for semiconductor devices
from ***alkoxysilanes*** in diln. gases)

IT Silanes

RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); RCT (Reactant); USES
(Uses)

(alkoxy. ***plasma*** CVD of SiO₂ films for semiconductor
devices from ***alkoxysilanes*** in diln. gases)

IT Vapor ***deposition*** processes

(***plasma*** , ***plasma*** CVD of SiO₂ films for
semiconductor devices from ***alkoxysilanes*** in diln.
gases)

IT 7440-59-7, Helium, processes 7782-44-7, Oxygen, processes

RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); PEP (Physical,
engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)

(diln. gas; ***plasma*** CVD of SiO₂ films for semiconductor
devices from ***alkoxysilanes*** in diln. gases)

IT ***7631-86-9P*** , Silica, processes

RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or
chemical process); PNU (Preparation, unclassified); ***PREP***

*** (Preparation)*** ; PROC (Process); USES (Uses)

(***plasma*** CVD of SiO₂ films for semiconductor devices
from ***alkoxysilanes*** in diln. gases)

IT 78-10-4, Tetraethoxysilane ***998-30-1*** , Triethoxysilane

RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); RCT (Reactant); USES
(Uses)

(starting material: ***plasma*** CVD of SiO₂ films for
semiconductor devices from ***alkoxysilanes*** in diln.
gases)

DNN N94-182951 DNC C94-105648

TI Manufacturing method of silicon oxide film - uses plasma gaseous phase accumulation method..

DC L03 U11

PA (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 06168937 A 940614 (9428)* 4 pp H01L021-316 <--

ADT JP 06168937 A JP 92-331030 921117

PRAI JP 92-331030 921117

IC ICM H01L021-316

AB JP06168937 A UPAB: 940831

The silicon oxide film is mfd. using plasma gaseous phase accumulation. The film is formed in the bottom part where the diluting gas is made to discharge at a pressure of nearly two atmospheres. The material used is a silane cpd..

ADVANTAGE - The process is extremely efficient and gives high yields. The film is highly uniform. The process is carried out at near atmospheric conditions.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: L04-C12A

EPI: U11-C05B7

L55 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 1998 JPO and Japio

AN 94-168937 JAPIO

TI MANUFACTURE OF SILICON OXIDE FILM

IN HARADA MASAYOSHI: HATTORI SATORU

PA TOAGOSEI CHEM IND CO LTD. JP (CO 000303)

PI ***JP 06168937*** A 19940614 Heisei

AI JP 92-331030 (JP04331030 Heisei) 19921117

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Unexamined Applications, Section: E, Sect. No. 1607, Vol. 18, No. 499, P. 37 (19940919)

IC ICM (5) H01L021-316

CC 42.2 ELECTRON - Solid state component

CT R004 COMMON - Plasma

AB PURPOSE: To improve step coverage and flatness, by a method wherein, when a silicon oxide film is manufactured by a plasma CVD method, alkoxysilane is applied to material gas, and the film is formed in diluent gas at a specified pressure.

CONSTITUTION: A cylindrical quartz reaction vessel provided with parallel flat electrodes made of aluminum is used as a reaction equipment. A silicon substrate is mounted on a susceptor in the

reaction equipment, and heated and held at 250.degree.C.

Tetraethoxysilane heated at 80.degree.C is subjected to bubbling by using helium with flow rate of 100ml/min, and introduced into the

equipment together with helium with flow rate of 2000ml/min and oxygen with flow rate of 100ml/min. The pressure inside the reaction

equipment is set to be 800mmHg, and glow discharge is generated by using high frequency radiowave at 13.56MHz of 50W. After one minute

reaction in plasma, a film of 0.6.mu.m in thickness is formed.

Thereby a film excellent in uniformity can be formed.

L83 ANSWER 2 OF 3 JAPIO COPYRIGHT 1998 JPO and Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-168937

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)IntCl.

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 21/316

X 7352-4M

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-331030

(22)出願日 平成4年(1992)11月17日

(71)出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 原田 勝可

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(72)発明者 原部 寛

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(54)【発明の名称】 シリコン酸化膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 半導体装置分野等に広く応用されているシリ
コン酸化膜を効率的に製造する。【構成】 シリコン酸化膜をプラズマ化学気相堆積法に
より製造するに際し、アルコキシシランを原料ガとして
用い、希釈ガスの存在下にかつ圧力100mmHg～2
気圧において、該膜を形成させる。【効果】 シリコン酸化膜を、低温において大きい成膜
速度で得る事が出来、膜質は均一でステップカバレッジ
が良好で、平坦性に優れ、大気圧の設備で大面積に処理
することが出来る。

(2)

特開平6-168937

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン酸化膜をプラズマ化学気相堆積法により製造するに際し、アルコキシシランを原料ガスとして用い、希釈ガスの存在下にかつ圧力100mmHg～2気圧において、該膜を形成させることを特徴とするシリコン酸化膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置分野等に広く応用されているシリコン酸化膜の効率的な製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン酸化膜は熱化学気相堆積法、光化学気相堆積法、プラズマ化学気相堆積法等により製造されている。しかし、熱化学気相堆積法は熱により原料を分解あるいは反応させるため高温が必要となり膜を堆積できる基材の種類が限定されたり、光化学気相堆積法は低温で膜を形成できるものの、光を導入する窓が曇りあるいは成膜速度が小さいといった製造効率上の問題があった。

【0003】プラズマ化学気相堆積法に関しては、シリコン酸化膜をモノシランと酸素あるいは酸化二窒素等の酸化剤とを原料ガスとして用いる方法が種々検討されているが、いずれの方法によるにせよ、モノシランは危険性が高く、高価であり、工業的に有利とはいえず、また成膜温度が高く、広範囲に適用することが難しい。これに加えて、例えば大気圧近傍で上記堆積法を行う方法では、シリコン酸化膜の微粒子が生成する等の問題のために、良好な膜質のシリコン酸化膜を得ることが出来ず、また膜の平坦性等にも問題があった。

【0004】更に、アルコキシシランと酸素を低圧プラズマ化学気相堆積法により反応させ、シリコン酸化膜を形成する方法も知られており、この場合は低温で薄膜を形成することが出来、耐熱性の乏しいガラス基板上や高分子フィルム上にも薄膜を形成することが可能となり有利ではあるが、真空中での反応となる為、 10^{-5} ～ 10^{-6} mmHg程度の低圧条件形成の装置、設備を必要とする他、大面積の処理が困難であり、コスト面でもまた安全面でも問題があった。また、この方法において好適といわれている成膜温度は、低くても350℃～400℃程度であり、しかも形成されたシリコン酸化膜は平坦性および膜質において必ずしも充分満足できるものとはいえなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、低い温度で充分な成膜速度が得られ、膜質が均一で、ステップカバレッジが良好で、平坦性に優れ、かつ低コストで安全面でも問題のないシリコン酸化膜を製造せんと鋭意研究した結果、本発明を完成した。

【0006】

2

【課題を解決するための手段】本発明は、シリコン酸化膜をプラズマ化学気相堆積法により製造するに際し、アルコキシシランを原料ガスとして用い、希釈ガスの存在下にかつ圧力100mmHg～2気圧において、該膜を形成させることを特徴とするシリコン酸化膜の製造方法である。

【0007】本発明において、原料であるアルコキシシランは、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン等が挙げられ、トリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランがより好ましく、特にトリアルコキシシランが好ましい。また、アルコキシシランは、炭素数1～4のアルコキシ基を有するものが好ましく、特にエトキシ基が好ましい。

【0008】アルコキシシランの具体例としては、モノメトキシシラン、モノエトキシシラン、ジ-n-プロポキシシラン、ジイソプロポキシシラン、ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブトキシシラン、ジイソブトキシシラン、ジ-tert-イソブトキシシラン等のモノアルコキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジ-n-プロポキシシラン、ジイソプロポキシシラン、ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブトキシシラン、ジイソブトキシシラン、ジ-tert-イソブトキシシラン等のジアルコキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリイソブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン等のトリアルコキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。これらの中でも、トリエトキシシラン、テトラエトキシシランがより好ましく、最も好ましいものはトリエトキシシランである。

【0009】アルコキシシランは希釈ガスでバブリングして気化させ反応系内へ供給するか、あるいは加熱により気化させて、前記希釈ガスと共に供給する方法が一般的である。

【0010】アルコキシシランの供給に利用され、また反応系内に存在させる希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスあるいは窒素、酸素等が挙げられ、更に好ましくは希ガスあるいは窒素が挙げられる。

【0011】希釈ガスは、原料ガスを含めた反応系内の全ガス量中、50vol%以上が好ましく、特に好ましくは80vol%～99vol%である。50vol%未満では、プラズマが安定して立たず、膜質が悪くなる恐れがある。

(3)

特開平6-168937

3

【0012】反応系内の圧力は100mmHg～2気圧とすることが必要であり、100mmHg未満では、従来のプラズマと同様真空排気系が必要となり、また2気圧を超えると、安全面性の問題やコスト高の問題が起こる。好ましい圧力は100mmHg～800mmHg、更に好ましい圧力は600mmHg～800mmHgであり、中でも常圧近傍が特に好ましい。

【0013】本発明において、反応系内に酸化剤を存在させることにより、より緻密な膜を製造することが出来る。酸化剤としては、空気、酸素、 N_2O 、 NO 、 CO_2 、 CO 等が挙げられる。

【0014】酸化剤はアルコキシシラン1モルに対し、0.5モル～50モルが好ましく、更に好ましくは1モル～20モルである。0.5モル未満では緻密な膜質が得られなくなる場合があり、50モルを超えると、気相反応によりシリコン酸化物の微粒子が生成し易くなり、膜質の低下が起きるだけでなく、原料から膜への効率が悪くなり、経済的とはいえない。

【0015】酸化剤は原料ガスと共に系内に導入するのが一般的であるが、別々に系内に導入してもよい。酸化剤の濃度は反応系内の全ガス量に対し、30vol %を超えない程度が望ましく、1vol %～10vol %が更に好ましい。あまり高濃度では、気相でのシリコン酸化物の微粒子が生成し易くなり、基材上に付着する恐れがあり、あまり少ないと成膜速度の低下につながり、実用的とは言えなくなる。

【0016】本発明によって、その表面にシリコン酸化膜が形成される基材としては、例えば半導体基板あるいは電極配線等の半導体素子等が挙げられる。その材質は、シリコン、ガラス、アルミニウム、ステンレススチール等はもちろん、本発明では低温で成膜することが可能なため、アモルファスシリコン等の非晶質、ポリエステル、ポリイミド、ガラスエポキシ等の樹脂も特に好適な基材々質となる。また、基材の形状は特に限定されるものではない。

【0017】シリコン酸化膜の基材上への成膜温度は400℃より低くすることが出来、50℃～300℃という低温で足りる。なお、室温未満では、膜質の低下につながる恐れがある。具体的な成膜温度は原料ガスにより適宜選択すればよく、例えばテトラアルコキシシランを用いた場合は、200℃～300℃が更に好ましく、トリアルコキシシランを用いた場合は、50℃～180℃が更に好ましい。

【0018】本発明に用いられる反応装置は特に限定されるものではなく、例えば縦型、横型、パンケーキ型、ベルトコンベア型、巻き取り方式等が用いられる。

【0019】反応器内には、高電圧を印加する電極と接地する電極とが配置され、希釈ガスの存在下、圧力100mmHg～2気圧において、プラズマ化学気相堆積法を行える装置であれば特に限定されるものではない。し

4

かし、特に基材が金属等の場合、高電圧を印加することによりアーク放電が発生して、アルコキシシランをプラズマ励起してシリコン酸化膜を形成することが多少困難となる場合があり、その場合でも充分適用出来るようにするため、高電圧を印加する電極にガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性の固体誘電体を配置した電極装置を用いるのが好適である。

【0020】発振周波数は、50Hz～60Hzの低周波から、13.56MHzの高周波まで適宜選択すればよい。

【0021】本発明により形成されたシリコン酸化膜は、層間絶縁膜、保護膜、マスク材料、ガスバリアー膜等として有用される。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例を挙げて説明する。

【0023】実施例1

反応装置として、アルミニウム製平行平板型電極を有する円筒状石英反応器(200mmφ×100mmH)を使用し、表面に石英を誘電体として設置した上部電極(100mmφ)を高電圧電極とし、下部電極(100mmφ)を設置電極とした。電極間距離は10mmとした。反応装置内のサセプター上にシリコン基板(3インチφ)を設置し、該基板を250℃に加熱保持した。

【0024】80℃に加熱したテトラエトキシシランを流量100ml/minのヘリウムでバブリング(テトラエトキシシランとしては4ml/min供給に相当)し、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml/minと共に上記装置内に導入した。

【0025】反応装置内の圧力を800mmHgとし、高周波数13.56MHz、パワー50Wでグロー放電を発生させ、プラズマ状となし、1分間反応させて、膜厚0.6μmの膜を形成した。

【0026】得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが判明した。

【0027】比較例1

原料ガスをモノシランとし、モノシラン10ml/minを、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml/minと共に装置内に導入した他は実施例1と同様に行った結果、反応装置内には微粒子の発生が観察され、また形成した膜には、部分的にはあるが、僅かな粗面および起伏面があった。

【0028】実施例2

実施例1で用いた反応装置を用い、サセプター上にポリエチレンテレフタレートフィルム(50mm角)を設置し、70℃に加熱保持した。

【0029】50℃に加熱したトリエトキシシランを流量100ml/minのヘリウムでバブリング(トリエ

(4)

特開平6-168937

5

トキシシランとしては4ml/min供給に相当)した他は、実施例1と同様にして、原料ガス、ヘリウムおよび酸素を上記装置内に導入した。

【0030】反応装置内の圧力、高周波数およびパワーを実施例1と同様にして、10秒間放電し、膜厚0.06μmの膜を形成させた。

【0031】得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが証明した。

【0032】比較例2

原料ガスをモノシランとし、モノシラン10ml/minを、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml

6

/minと共に装置内に導入した他は実施例2と同様に行った結果、反応装置内には微粒子の発生が観察されたが、膜は形成されなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、シリコン酸化膜を、低い温度において大きい成膜速度で得ることが出来るため、低温で処理すべき下地基材を始め、広範囲な下地に適用することが出来、しかも得られた膜は均一で、平坦性に優れ、ステップカバレッジが良好である。

10 また、反応装置は真空設備が不要で、大気圧の設備で間に合い、大面積に成膜させることが出来、コスト面でも安全面でも有利であり、工業的に有利な製造方法である。